

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-501684

(43) 公表日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 B 1/00

D 2 1 H 11/14

識別記号

F I

C 0 8 B 1/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願平8-524042
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996) 2月7日
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 8月8日
 (86) 国際出願番号 PCT/FR 96/00205
 (87) 国際公開番号 WO 96/24720
 (87) 国際公開日 平成8年(1996) 8月15日
 (31) 優先権主張番号 95/01460
 (32) 優先日 1995年2月8日
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)
 (31) 優先権主張番号 95/11555
 (32) 優先日 1995年10月2日
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)
 (81) 指定国 BR, CA, CN, JP, KR, SG, US

(71) 出願人 ジェネラル スクリエール
 フランス エフ-75008 パリ アベニュー
 フランクリン ルーズヴェルト 25
 (72) 発明者 ディーナン エリザベート
 フランス エフ-38000 グレノーブル
 リュー フィリス ド ラ シャルス 5
 (72) 発明者 シャンジー アンリ
 フランス エフ-38700 ラ トロンシュ
 リュー ドワイアン ゴス 37
 (72) 発明者 ヴィーニョン ミッシェル エール
 フランス エフ-38240 メイラン シュ
 マン ド ポーゼジュール 47
 (74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

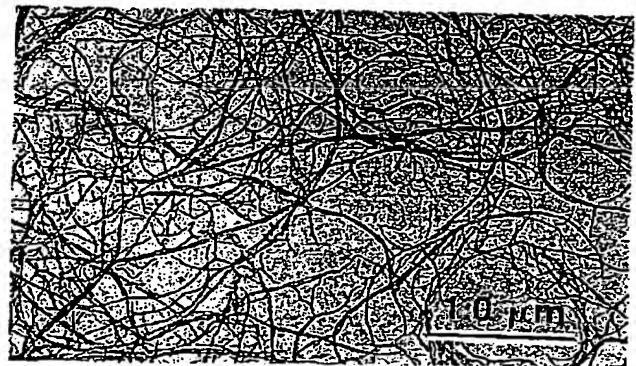
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ミクロフィブリル化セルロース及び一次壁植物パルプ、特にビートパルプからのその製造方法

(57) 【要約】

少なくとも約80%の一次壁を含み、かつカルボン酸を有するミクロフィブリル化セルロース、及び、特にビートパルプからの、その調製方法。パルプが60~100℃の適温で加水分解され、セルロース物質の少なくとも1回の抽出が9重量%未満の濃度を有する塩基を使用して行われ、そしてセルロース残渣が混合、粉碎または高い機械剪断加工により均質化され、その後に細胞懸濁液が小直径の孔に供給され、そして懸濁液が少なくとも20 MPaの圧力低下及び高速剪断作用、続いて高速の減速衝撃にかけられる。前記セルロースは、その懸濁液が脱水された後にそれが容易に再生し得る点で注目値する。

FIG. 6



【特許請求の範囲】

1. 少なくとも約80%の一次壁を含み、かつカルボン酸により帯電されていることを特徴とするマイクロフィブリル化セルロース。
2. 少なくとも約85%の一次壁を含む請求の範囲第1項に記載のマイクロフィブリル化セルロース。
3. カルボン酸がウロン酸である請求の範囲第1項または第2項に記載のマイクロフィブリル化セルロース。
4. ウロン酸がガラクトウロン酸及びグルクロン酸からなる群から選ばれたものである請求の範囲第3項に記載のマイクロフィブリル化セルロース。
5. 15%～50%の結晶度を有する請求の範囲第1項～第4項のいずれか一項に記載のマイクロフィブリル化セルロース。
6. 約2nm～約4nmの断面を有するマイクロフィブリルを含む請求の範囲第1項～第5項のいずれか一項に記載のマイクロフィブリル化セルロース。
7. セルロース、ペクチン、ヘミセルロース、タンパク質及び無機物質を含む、一次壁植物パルプ、特にサッカロース抽出後のビートパルプからの請求の範囲第1項に記載のマイクロフィブリル化セルロースの調製方法であって、

下記の工程：

- (a) ペクチン及びヘミセルロースを部分抽出するためのパルプの酸性または塩基性加水分解工程、
- (b) 工程(a)からの懸濁液から固形残渣を回収する工程、
- (c) アルカリ性条件下で、工程(b)からのセルロース物質の残渣の第二抽出を行う工程（この工程は、工程(a)が酸性である場合に必要であり、また工程(a)が塩基性である場合に任意である）、
- (d) 必要により、工程(c)からの懸濁液を分離することによりセルロース物質残渣を回収する工程、
- (e) 工程(b)または工程(d)からの残渣を洗浄する工程、
- (f) 必要により、工程(e)からのセルロース物質を漂白する工程、
- (g) 工程(f)からの懸濁液を分離することによりセルロース物質を回収する工

程、

(h) 工程(g)からのセルロース物質を水中で希釈して2%~10%の乾燥分を得る工程、

(i) 工程(h)からの細胞懸濁液を均質にする工程

を含み、

(j) 工程(a)を約60℃~100℃の温度で行い、

(jj)少なくとも一つのアルカリ抽出工程をセルロース物質について行い、前記アルカリ抽出を約9重量%未満の濃度の塩基を用いて行い、

(jjj)均質化工程(i)を混合もしくは粉碎または高機械剪断操作、その後の細胞懸濁液の小直径オリフィスへの通過、その懸濁液を少なくとも20 MPaの圧力低下及び高速剪断作用、その後の高速の減速衝撃に付することにより行う

ミクロファイブリル化セルロースの調製方法。

8. 工程(a)を約70℃~95℃の温度で行う請求の範囲第7項に記載の方法。

9. 工程(a)を約90℃の温度で行う請求の範囲第8項に記載の方法。

10. 各アルカリ抽出工程を、苛性ソーダ及び苛性カリから選ばれた塩基を使用し行う請求の範囲第7項~第9項のいずれか一項に記載の方法。

11. 各アルカリ抽出工程に使用される塩基の濃度が約1重量%~約6重量%の範囲である請求の範囲第7項~第10項のいずれか一項に記載の方法。

12. 水に可溶性である分散剤、懸濁剤及び増粘剤からなる群から選ばれた添加剤を工程(i)で均質化すべき懸濁液に添加する請求の範囲第7項または第11項に記載の方法。

13. 均質化工程(i)を95℃~120℃、好ましくは100℃以上の温度で行う請求の範囲第7項または第12項に記載の方法。

14. 工程(a)の前に脱水パルプを粉碎し、スクリーニングして約20 μ m~約1000 μ m、好ましくは約75 μ m~600 μ mの粒度を有するフラクションを保持する請求の範囲第7項または第13項に記載の方法。

15. 漂白を工程(f)で行い、かつそれがオゾンまたは過酸化水素による酸化処理と関連している請求の範囲第7項~第14項のいずれか一項に記載の方法。

16. 漂白を工程(f)で行い、かつこの処理をオゾンまたは過酸化水素を使用して行う請求の範囲第7項～第14項のいずれか一項に記載の方法。
17. 洗浄工程(e)または漂白工程(f)の後に、セルロース懸濁液を適度に湿式粉碎し、その後約 $20\mu\text{m}$ ～約 $75\mu\text{m}$ のスクリーンメッシュで濾過する請求の範囲第7項～第16項のいずれか一項に記載の方法。
18. 均質化工程(i)から得られるセルロースを濃縮する請求の範囲第7項～第17項のいずれか一項に記載の方法。
19. 濃縮を約50%より大きい乾燥分まで行う請求の範囲第18項に記載の方法。
20. 濃縮をプレス、濾過または低温かつ調節された湿度の乾燥により行う請求の範囲第18項または第19項に記載の方法。
21. 工程(i)の均質化の後、高剪断操作を行う請求の範囲第7項～第20項のいずれか一項に記載の方法。

【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

マイクロフィブリル化セルロース及び一次壁植物パルプ、特にビートパルプからの
その製造方法

本発明は新規な柔組織セルロース及びその製造方法に関する。更に特別には、本発明は新規なマイクロフィブリル化セルロース及び一次壁(primary wall)植物パルプ、特にサッカロースの抽出後のビートパルプからのその製造方法に関する。

セルロースは、

- 低カロリー食品、低脂肪または低コレステロールの食品、等のための分散液、エマルジョン及び懸濁液を安定化するための増粘剤としての食物用途、
- 塗料、紙、織物、農業、化粧品、等の工業用途、
- 薬物用の賦形剤、沈殿調節剤、軟膏またはクリーム担体、腸輸送剤、等の如き医薬用途、

を含む多数の用途を有する工業上大いに重要な物質である。

現在に至るまで、あらゆる既知のセルロースは欠点を有していた。

WeyerhaeuserのW0 93/11182 は網状組織構造を有するバクテリアセルロースを記載している。非常に高価であることは別にして、このようなバクテリアセルロースは食物用途において汚染問題を生じ得る。

ITT INDUSTRIESのFR-A-2 472 628は木材パルプから得られた二次壁により実質的に構成されたマイクロフィブリル化セルロースを記載している。このようなセルロースは、一旦脱水されると、懸濁液に容易に吸収されない。これは、懸濁液が約4%の最大セルロース含量を有するという事実のためにかんがりの貯蔵上及び輸送上の問題を生じる。

その欠点を解決しようと試みて、ITT INDUSTRIESのFR-A-0 120 471は、セルロースフィブリルの間の水素結合の形成を阻止する添加剤の存在を特徴とする再分散性の乾燥された二次壁（それが木材パルプから得られるので）マイクロフィブリル化セルロースを記載している。添加剤の量がかんがりのものである（セルロースに対し少なくとも50重量%、好ましくはセルロースと少なくとも同じ量）。添加剤は、例えば、ポリヒドロキシル化合物、例えば、5～6個の炭素原子を含む

糖またはグリコール、ホウ酸塩またはアルカリリン酸塩、非プロトン性溶媒、アミンまたは四級アンモニウム化合物である。“セルロース”という名称がせいぜい半分のセルロースである製品に対し不当に指定されているという事実は別にして、この“セルロース”は高価であり、あらゆる用途には適しない。更に、添加剤を添加しないと、このセルロースは乾燥後にその初期粘度の2%から最大20%までを回復し得るにすぎない。粘度の維持は、セルロースの量と実質的に同じである量（重量基準）の添加剤の存在を必要とする。

WeibelのEP-A-0 102 829はビートパルプのセルロース成分及びヘミセルロース成分の同時の単離方法を記載している。しかしながら、先に引用したFR-A-2 472 628と同様に、一旦脱水されると、得られた柔組織セルロースは再度懸濁液に容易に吸収されず、同じ貯蔵上及び輸送上の問題を生じる。

更に、植物残渣、特にビートパルプの経済的利用が工業上大いに重要である。

本発明の一つの目的は、添加剤を添加しないで脱水後に懸濁液に吸収し得るマイクロフィブリル化セルロースを提供することである。

本発明の別の目的は、添加剤を添加しないで乾燥後にその初期粘度の殆ど全てを再度獲得するマイクロフィブリル化セルロースを提供することである。

本発明の更に別の目的は、一次壁植物残渣、特にビートパルプの経済的利用によるセルロースの製造方法を提供することである。

本発明はこれらの三つの目的を全て達成する。

本発明の更に別の目的及び利点は以下の説明から明らかになるであろう。

一般に、天然セルロースは常にマイクロフィブリレート形態であり、これらのマイクロフィブリルは大小の程度で会合されて繊維、壁及び膜を形成する。夫々のセルロースマイクロフィブリルは、セルロースが生合成される方法により得られる平行なセルロース鎖の精密な集合により構成される。セルロースマイクロフィブリルは一般にそれらの軸に沿って二三の欠陥のみを含むものと考えられる。それらの機械的性質はセルロースの理論的な機械的性質：130 GPaのオーダーの粘り強さ及び13 GPaのオーダーの破壊靱性に近い。こうして、セルロースマイクロフィブリルは、それらが解離され、改質し得る場合に重要である。

セルロースマイクロフィブリルは通常壁または繊維中で高度に会合される。二次

壁中のマイクロフィブリルは高度に配向された層に編成され、これらの層が解離し得ない繊維を形成する。一次壁中のマイクロフィブリルは編成されていない様式で堆積される。柔組織が一次壁組織の典型的な例である。二次壁セルロースマイクロフィブリルを、それらを損傷しないで、分離することは、不可能ではないとしても、困難であるが、一次壁マイクロフィブリルを解離することは、それらの緩い編成のためだけでなく、隙間の多糖（これらは通常帯電されている）がこれらの壁の大きな比率（％）を構成するために、容易である。

柔組織の例はビートパルプ、柑橘類の果実（レモン、みかん、グレープフルーツ）並びに大半の果実及び野菜である。二次壁植物の例は木材である。

一次壁のマイクロフィブリルは、二次壁の繊維を分解してマイクロフィブリルを製造する機械的剪断操作を使用して解繊し得る。換言すれば、マイクロフィブリルは最初の繊維を分解することにより二次壁から得られる。

こうして、一次壁セルロースは多大の可能性を有する物質である。

本発明はビートパルプを参考にして説明される。

ビートパルプは主として柔組織、ひいては一次壁細胞により構成される。

固形ビートパルプの組成（重量基準）はパルプの源及び培養条件に応じて変化し得る。一般に、パルプは

- 15% ~ 30% のセルロース、
- 12% ~ 30% のペクチン
- 12% ~ 30% のヘミセルロース、
- 2% ~ 6% のタンパク質、
- 2% ~ 6% の無機物質、
- 2% ~ 6% のリグニン、タンニン、ポリフェノール及びフェルラ酸エステルを含む。

柔組織細胞からセルロースを単離するためのビートパルプの処理が既に提案されていた。先に引用したEP-A-0 102 829はこのような方法に関するものであり、

- ビートパルプを酸性（pH<4.5）または塩基性（pH>10.0）の水性媒体中で懸濁させ、

- 懸濁液を125℃より高い温度（0.5 MPa）に加熱し、

- 懸濁液を15秒～360秒の期間にわたって125℃より高い温度に保ち、
- 加熱された懸濁液を管状反応器中で機械的剪断にかけ、続いて小さなオリフィスを通して大気圧であるゾーンへの迅速な圧抜きにかけ、
- 懸濁液を濾過し、柔組織セルロースを含む不溶性フラクション及びヘミセルロースを含む可溶性フラクション（濾液）を回収し、
- セルロースフラクションを次亜塩素酸ナトリウムによる漂白及び機械的脱フィブリル化(defibrillation)により処理して細胞壁フラグメントにより構成された柔組織セルロースペーストを製造することを記載している。

上記のように、一旦脱水されると、EP-A-0 102 829の方法を使用して得られたセルロースは懸濁液に容易に吸収し得ない。

本発明は下記の工程

- (a) ベクチン及びヘミセルロースを部分抽出するためのパルプの酸性または塩基性加水分解、
- (b) 工程(a)からの懸濁液から固形残渣を回収する工程、
- (c) アルカリ性条件下で、工程(b)からのセルロース物質の残渣の第二抽出を行う工程（この工程は、工程(a)が酸性である場合に必要であり、また工程(a)が塩基性である場合に任意である）、
- (d) 必要により、工程(c)からの懸濁液を分離することによりセルロース物質残渣を回収する工程、
- (e) 工程(b)または工程(d)からの残渣を洗浄する工程、
- (f) 必要により、工程(e)からのセルロース物質を漂白する工程、
- (g) 工程(f)からの懸濁液を分離することによりセルロース物質を回収する工程、
- (h) 工程(g)からのセルロース物質を水中で希釈して2%～10%の乾燥分を得る工程、
- (i) 工程(h)からの細胞懸濁液を均質にする工程を含む、一次壁植物パルプ、特にサッカロース抽出後のビートパルプからのマイクロフィブリル化セルロースの製造方法であって、
- (j) 工程(a)を約60℃～100℃、好ましくは約70℃～95℃、更に好ましくは約

90℃の温度で行い、

(j j) 少なくとも一つのアルカリ抽出工程をセルロース物質について行い、前記アルカリ抽出を塩基、好ましくは苛性ソーダ及び苛性カリから選ばれた塩基を用いて行い、その濃度が約 9 重量%未満、好ましくは約 1 重量%～6 重量%であり、

(j j j) 均質化工程 (i) を混合もしくは粉碎または高機械剪断操作、続いて細胞懸濁液を小直径のオリフィスに通し、その懸濁液を少なくとも 20 MPa の圧力低下及び高速剪断作用、続いて高速の減速衝撃にかけることにより行うことを特徴とするマイクロフィブリル化セルロースの製造方法を提供する。

条件 (j)、(j j) 及び (j j j) は新規である。それらが特異な構造上、形態上、化学的かつレオロジー的性質を生じることができることが以下に示されるであろう。

工程 (a) において、“パルプ”という用語は、湿った、脱水された、サイロ調製され、または部分脱ベクチンされたパルプを意味する。

抽出工程 (a) は酸性媒体または塩基性媒体中で行い得る。

酸性抽出について、パルプは数分にわたって水中で懸濁されて 1～3、好ましくは 1.5～2.5 である pH で酸、例えば、塩酸または硫酸の濃厚液で酸性にされた懸濁液を均質にする。

塩基性抽出について、パルプは 9 重量%未満、好ましくは 6 重量%未満、更に特別には 1 重量%～2 重量%の濃度で塩基、例えば、苛性ソーダまたは苛性カリのアルカリ性溶液に添加される。少量の水溶性酸化防止剤、例えば、亜硫酸ナトリウム Na_2SO_3 が添加されてセルロース酸化反応を制限し得る。

本発明によれば、工程 (a) は約 60℃～100℃、好ましくは約 70℃～95℃、更に好ましくは約 90℃の“適度”の温度で行われる。これは従来技術で使用される高温 (>120℃) とは対照的である。工程 (a) の期間は約 1 時間～約 4 時間である。本発明の工程 (a) 中に、部分加水分解がベクチン及びヘミセルロースの遊離及び可溶化を伴って起こるとともに、セルロースの分子量を保存する。

工程 (b) において、固形残渣が工程 (a) からの懸濁液から回収される。

第一抽出 (a) が酸性加水分解である場合、第二抽出工程 (c) が必要であり、塩基性条件下で行われる。第一抽出工程 (a) が塩基性加水分解である場合、第二抽出

工程 (c) は任意である。

こうして、必要により、工程 (b) からのセルロース物質残渣は工程 (c) で第二抽出工程を受ける。この後者の工程はアルカリ性抽出工程である。

こうして、本発明の方法は常に少なくとも一つのアルカリ抽出工程を含む。

本発明によれば、夫々のアルカリ抽出工程—即ち、任意の工程 (c) のアルカリ抽出工程及び／または工程 (a) の抽出（それが塩基性である場合）—は塩基を用いて行われる必要があり、前記塩基は苛性ソーダ及び苛性カリから選ばれることが好ましく、その濃度は約 9 重量％未満、好ましくは約 1 重量％～約 6 重量％である。

出願人は、本発明の方法の条件を使用する夫々のアルカリ抽出工程を行うことが不可逆の変換：

セルロース I → セルロース II

を避けることを示した。

この変換は本発明の製品の特定の性質に必要なマイクロフィブリル状構造を破壊するであろう。

夫々のアルカリ抽出工程の期間は約 1 時間～約 4 時間、好ましくは約 2 時間である。

工程 (d) において、固形残渣が任意の工程 (c) から回収される。

工程 (e) において、工程 (b) または工程 (d) からの残渣が多量の水で洗浄されてセルロース物質残渣を回収する。

本発明によれば、或る比率（％）の非セルロースの酸性多糖（ペクチン、ヘミセルロース）が、それらを互いに会合することから防止する効果を有するセルロースマイクロフィブリルの表面で保持される。この比率（％）の酸性多糖は一般に約 30 重量％未満、好ましくは 5 重量％未満である。酸性多糖の量が多すぎると、あまりに長すぎる均質化期間を必要とするが、本発明によれば、この比率（％）は 0 より大きくなければならない。

工程 (e) のセルロース物質は次いで工程 (f) で、例えば、亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、5～20％の乾燥分過酸化水素等を用いて、それ自体知ら

れている方法で必要により漂白される。異なる濃度が約18℃～80℃、好ましくは約50℃～70℃の温度で使用し得る。工程(f)の期間は約1時間～約4時間、好ま

しくは約1時間～約2時間である。85重量%～95重量%のセルロースを含むセルロース物質がこのようにして得られる。

工程(h)において、必要により工程(f)で漂白されてもよい、工程(e)からの懸濁液が再度水中で2%～10%の乾燥分に希釈され、次いで工程(i)に送られ、これは、本発明によれば、高い機械的剪断操作を使用して混合または粉碎し、続いて細胞懸濁液を小直径のオリフィスに通し、懸濁液を少なくとも20 MPaの圧力低下及び高速剪断作用、続いて高速の減速衝撃にかけることにより行われる。

混合または粉碎は、例えば、4枚羽根スクリュウを備えたワリングブレンダーの如き装置、または混合ミルもしくはその他の型のグラインダー、例えば、コロイダルミル中で、下記の条件のもとに数分～約1時間の期間にわたるミキサーまたはグラインダー中の通過により行われる。乾燥セルロース物質の濃度は2重量%～10重量%の範囲である。混合または粉碎中に、懸濁液は熱くなる。そのレセプタクルは撓んだリブの系を備えていることが好ましく、それにより液体カルセプタクルの中央でスクリュウの羽根に向かって逆に移動される。

均質化プロパーはマントン・ガウリン型ホモジナイザー中で有利に行われ、その中で、懸濁液が狭い通路中で衝撃リングに対して高速かつ高圧の剪断作用にかけられる。均質化条件は以下のとおりである。混合または粉碎後に、懸濁液中の乾燥パルプの濃度は2重量%～10重量%の範囲である。懸濁液は、40℃～120℃、好ましくは85℃～95℃の温度に予熱した後にホモジナイザーに導入されることが好ましい。均質化操作の温度は95℃～120℃、好ましくは100℃以上に保たれる。ホモジナイザー中で、懸濁液は20 MPa～100 MPa、好ましくは50 MPa以上である圧力にかけられる。

安定な懸濁液が得られるまで、セルロース懸濁液は1～20回の通過、好ましくは2～5回の通過で均質にされる。

本発明の状況下の均質化は先に引用されたITT INDUSTRIESの特許、即ち、FR-A-2 472 628 及びEP-A-0 120 471の機能とは異なる機能を有することが注目され

るべきである。本発明の方法において、均質化工程の機能はマイクロフィブリルを分解しないでそれらを解繊することであり、一方、上記のITT INDUSTRIESの特許では、同工程の機能は二次壁繊維を分解してマイクロフィブリルを得ることである。

工程 (i) の均質化操作に続いて、例えば、SYLVERSON からのウルトラ・タラックス装置中で、高い機械的剪断操作が有利に行われる。

本発明者らは、その処理が均質化すべき懸濁液中の更に高い乾燥分濃度及び高い均質化温度で更に有効であることを証明した。これは、セルロース濃度が増大するにつれて、必要とされる通過の回数が減少することを意味する。しかしながら、処理中の懸濁液の粘度（これは処理された懸濁液の濃度に直接依存する）は制限因子である。実際に、その装置はあまりに粘稠である懸濁液で操作するようには設計されていない。

出願人は、特別なバルブが、通過の回数が減少し得る細胞粉碎について存在することを証明した。更に、通過の回数は、水溶性分散剤、懸濁剤または増粘剤、例えば、カルボキシメチルセルロース、セルロースエーテル、ゲル化性多糖（グアー、カロウバ (carouba)、アルギネート、カラゲナン、キサンタン及びこれらの誘導体）が均質化すべき懸濁液に添加される場合に減少されるであろう。

ビートパルプは、水に不溶性である 4 % ~ 6 % の無機化合物を含む。

土壌残渣及び粗粒のかなり大きい (>1mm) 片がビートパルプ中に存在する無機化合物の中にある。出願人はこれらの不溶性無機化合物中にシュウ酸カルシウム一水和物及びシリカ結晶を発見した。シュウ酸カルシウム一水和物は、一般に道管付近の木材管束及びじん皮管束に局在化される細胞内部に見られる。シュウ酸カルシウム結晶は或る細胞中に含まれ、植物中のカルシウム貯蔵の形態を構成する。これらの無機物質の性質、量及び比率は、植物が培養される土壌、ビート変種、成長中の気候、等により変化し得る。

シュウ酸カルシウム結晶の存在は、それらが高度に磨耗性であるので均質化中に問題を生じ、それらを排除し、またはそれらの量を少なくともかなり減少することが好ましい。排除は、酸性媒体、例えば、塩酸中の処理、例えば、工程 (a)

(勿論、その工程が酸性条件下で行われる場合) で行われるような酸抽出により行われ、これはシュウ酸カルシウム-水和物をシュウ酸及び塩化カルシウムに変換し、これらは水に可溶性である。

また、シュウ酸カルシウムは機械的ブレンダー及びスクリーニングにより排除し得る。出願人は、残留無機物の濃度が工程 (a) の前に脱水バルブをブレンダーし、

スクリーニングし、約 $20\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 、好ましくは $75\mu\text{m}$ ~ 約 $600\mu\text{m}$ の粒度を有するフラクションのみを保持することにより減少し得ることを証明した。

セルロース残渣が塩基性抽出後または漂白後に無視できない量の遊離シュウ酸カルシウム結晶または細胞内部にあるシュウ酸カルシウム結晶を含む場合、適度の粉碎が、例えば、ワリングブレンダー型ミキサーまたはその他のグラインダー中で湿式で行われて細胞を破壊し、続いて濾過または好適なスクリーンによるスクリーニングが行われる。スクリーンメッシュは当業者により容易に決定でき、例えば、混合または粉碎の程度に応じて、即ち、得られる細胞フラグメントのサイズ及び工業上の実施可能性に応じて、 $20\mu\text{m}$ ~ $75\mu\text{m}$ 、例えば、75、60、40または $20\mu\text{m}$ メッシュである。

シュウ酸カルシウム問題を排除する更に別の手段は、工程 (f) の漂白処理と関連する、例えば、オゾンまたは過酸化水素による酸化処理を行うことである。

シュウ酸カルシウム結晶を排除するために、オゾンまたは過酸化水素を使用して、漂白工程 (f) がまた行い得る。

シュウ酸カルシウム結晶の量を排除し、または少なくとも減少する手段のいずれもが、夫々の特別な場合に当業者により容易に決定し得るように、互いに組み合わせられ、または別々に使用し得る。

本発明の方法を使用して得られたマイクロフィブリル化セルロースはセルロース I である。

それは少なくとも約 80%、更に一般には少なくとも約 85% の一次壁を含むことを特徴とし、かつそれはカルボン酸により帯電されることを特徴とする。“カルボン酸” という用語は単純なカルボン酸、それらのポリマー及びそれらの塩を意味する。これらのカルボン酸は一般にウロン酸、例えば、ガラクトウロン酸及び

グルクロン酸である。

本発明のマイクロフィブリル化セルロースは、それが脱水後に懸濁液に吸収し得る点で注目に値する。

本発明のマイクロフィブリル化セルロースは15%～50%の結晶度である。

それは約2 nm～約4 nmの断面を有するマイクロフィブリルにより構成される。

本発明のマイクロフィブリル化セルロースは、ネマチックドメインにより構成さ

れた液晶型の安定な懸濁液を形成する。

本発明のマイクロフィブリル化セルロースは有益な性質：

— 安定な懸濁液が2～12の範囲のpH及び0℃～100℃の温度範囲で0.2%の最小濃度で、また1%より大きい濃度でゲルの外観で生成し得るような特異なレオロジー特性のグループを有する。

本発明のセルロースは水中1%のDM（乾燥分）で弱いゲルとして挙動する。振動における製品の振動粘弾性挙動を研究する際に、 G' 及び G'' が周波数範囲である安定であること、かつ $G' = 5 G''$ (G' はその系の弾性成分であり、かつ G'' は粘性成分である) であることがわかった。例えば、キサントンはゲルとして挙動しないことが注目されるべきである。20℃における本発明のセルロースの粘度は20℃におけるキサントンの粘度よりも極めて高く、かつ80～90℃でキサントンの粘度に等しい。

水中2%における粘度に関して、本発明のセルロースは同一濃度の高粘度CMCに等しい粘度(約20000 mPa.s)で1.8 s⁻¹の剪断速度を有する。本発明のセルロースはキサントンの粘度(約7000 mPa.s)より極めて高い粘度を有する。水中1.8%の本発明のセルロース及び0.2%のCMCの混合物は、その溶液が25000 mPa.sより大きい粘度に達するので有益なレオロジー特性を有する。

本発明のセルロースは流動性(rheofluidifying)かつチクソトロピー性の物質である。

— そのセルロースが特別な物理的性質及び化学的性質を生じる残留量のペクチンまたはヘミセルロースと会合されたセルロースにより主として構成される点で特異な物理的性質及び化学的性質。本発明のセルロースは大小の程度で分離され

る天然型またはセルロース I 型のマイクロフィブリルにより構成される。

- 非常に高い化学反応性、非常に大きい接近可能な表面積、
- 優れた水保持能、
- 高い懸濁能、
- 増粘能。

上記方法により製造された、本発明のセルロースは、例えば、アルコール、例えば、エタノール、イソプロパノールもしくはその他の同様のアルコールによる

沈殿、凍結-解凍方法、フィルタープレス（これはその他のヒドロコロイド、例えば、キサンタン、CMC、等では使用し得ない）中の通過によるプレス操作、濾過、脱水、使用される膜の細孔サイズより大きい分子サイズを有する吸湿性溶液に対する透析により、またはこのような懸濁液を濃縮することについて当業者に知られているあらゆるその他の方法を使用することにより、好ましくは約50%の乾燥分まで、濃縮し得る。

本発明の方法から直接の、または濃縮工程後のセルロースは、蒸発、脱水、調節された湿度の下での低温乾燥、噴霧乾燥、ドラム乾燥、凍結乾燥または臨界点乾燥、または製品をその二次状態で得ることができるあらゆるその他の方法により高エネルギー乾燥または低エネルギー乾燥し得る。調節された湿度の下での低温乾燥が、それらが穏やかであり、かつエネルギーコストが低いのでこれに関して特に有利である。

ITT INDUSTRIES特許EP 120 471（この場合、マイクロフィブリル化構造が、添加剤を添加しないで、乾燥後にその初期粘度の2%~最高20%を回復し得るにすぎない（4頁、38~42行））とは対照的に、本発明のセルロースは添加剤を添加しないで乾燥後にその初期粘度の殆ど全てを回復する。

また、本発明のセルロースは有益なフィルム形成性及び強化特性を有する。

本発明のマイクロフィブリルの懸濁液が表面、例えば、金属、ガラス、セラミック、等の表面に適用され、乾燥される場合、マイクロフィブリルがその表面にフィルムを形成する。

本発明のセルロースは、薄い層で塗布されると、脱水後にフィルムを形成する

。フィルムの性質は、その系の剛性を示す修正ヤングモジュラス (Ecor) を測定することにより測定される。例えば、Ecor は 25% の湿度で 2500 ~ 3000 MPa である。

また、湿った紙シートが本発明のセルロースの懸濁液により製造中に処理されて、こうしてそれらの物理的性質、特にそれらの引張強さを改良し得る。

非食物分野において、本発明のセルロースの多くの潜在的な用途がある。

ー塗料に関して、それは水相中で良好な増粘剤を構成し、例えば、ヒドロキシプロピルーセルロースを置換し得る：

ーそのフィルム形成性及び強化特性が塗料、紙、接着被覆物、等のためのラテックス中に使用し得る。

ラテックス（及びその他の水溶性製品）または熱可塑性化合物もしくは酢酸セルロースに 1 % ~ 15 % のマイクロフィブリル化セルロースを混入すると、その表面をかなり変換した後に、弾性及び引張強さのモジュラスを改良する。

ーでい水中に使用し得る増粘剤として。

化粧品分野及びパラメディカル分野において、本発明のマイクロフィブリル化セルロースはこれらの分野で使用されるカルボボールまたはその他の増粘剤と競合する増粘剤を構成する。この製品は他の製品よりも粘着性ではないという利点を有し、製品のリンス特性をかなり改良し、それに更に快適な感触を与える。

製紙工業において、下記のものが挙げられる。

ーマイクロフィブリル化セルロースを紙パルプに導入することによりその強化特性を使用すること、

ー或る特別な紙を塗工するためのマイクロフィブリル化セルロースの増粘性、強化特性及びフィルム形成性の組み合わせされた使用。また、そのセルロースは有益なバリアー特性を有する。

また、本発明のセルロースは紙の表面に付着されてその不透明度及び均一性を改良し得る。

本発明のセルロースは単独で、またはその他の化合物、例えば、顔料及び填料（これらは製紙工業において通常使用される）とともに適用し得る。

セルロースの強化特性は、例えば、それを紙パルプに導入することにより使用

されるであろう。

食物分野において、

—マイクロフィブリル化セルロースはエマルジョンを安定化し、香気担体、ゲル化剤として、特に増粘剤として作用することができる。

—それはこの分野で既に使用されているその他の増粘剤、例えば、キサンタン、CMC、または微結晶性セルロースを置換し、またはこれらと相乗作用することができる。

相乗的使用は経済的観点から特に重要である。それは、かなり少ない製品が同じ効果を得るのに使用し得ることを意味する。

食品分野におけるマイクロフィブリル化セルロースの適用の例は脂肪代替、マヨネーズ、サラダドレッシング、及び一般に全てのエマルジョン、アイスクリーム、あわだてたクリームの安定化、飲物、よくのびるペースト、こね粉または醗酵されたドウ、ミルクデザート、肉製品、等のあらゆる型の増粘剤である。

同じレオロジー効果について、本発明のセルロースはキサンタン及びバクテリアのセルロースよりも極めて安価である。

本発明が図面を参照する下記の非限定実施例により更に詳しく説明される。

—図 1 は別個の柔組織細胞の光学顕微鏡写真である。

—図 2 は天然セルロース（セルロース I）の透過電子顕微鏡写真である。

—図 3 はセルロース II の透過電子顕微鏡写真である。

—図 4 はガウリンホモジナイザー中の均質化の前の細胞壁の透過電子顕微鏡写真である。

—図 5 はガウリンホモジナイザー中の均質化（6 回通過）後の別個のマイクロフィブリルの透過電子顕微鏡写真である。

—図 6 はガウリンホモジナイザー中の均質化（10 回通過）後の別個のマイクロフィブリルの透過電子顕微鏡写真である。

実施例 1：ビートパルプの精製

フランスのナサンドレ地域から収穫されたビートの脱水パルプを脱イオン水中の懸濁液に吸収させた。良好な水和のために、4 枚羽根スクリーを備えたワリ

ングブレンダー型ミキサーを使用し、間欠混合を45分間行った。 H_2SO_4 の溶液を添加することにより、懸濁液をpH2に酸性にした。この懸濁液を絶えず機械攪拌しながら15分間室温(25℃)に保ち、次いで2時間にわたって80℃に加熱した。懸濁液を金属スクリーンで濾過し、多量の水で洗浄した。洗浄後の固形残渣をアルカリ性溶液で抽出した。それを2重量%の最終苛性ソーダ濃度及び2.5重量%の乾燥分%(両方とも全液体に対して)を生じるのに適した濃度で苛性ソーダ溶液中の懸濁液に吸収させた。全液体に対して約0.1重量%の重亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)を添加した。懸濁液を絶えず機械攪拌しながら2時間にわたって80℃に加熱した。この処理後に、それを0.6mmの篩で濾過した。中性濾液が得られるまで、固形残渣を水洗した。

洗浄後に、固形残渣を苛性ソーダと酢酸の混合物でpH4.9に緩衝された亜塩素酸ナトリウム溶液($NaClO_2$) 3.4 g/l中の2.5%の懸濁液に吸収させた。懸濁液を絶えず機械攪拌しながら3時間にわたって70℃に加熱した。次いでそれをステンレス鋼スクリーンで濾過し、次いで無色の濾液が得られるまで、水ですすいだ。3重量%~5重量%の乾燥分を有する淡灰色のセルロース残渣を、プフナーロートを使用して減圧で濾過することにより得た。

固形残渣の中性糖組成を多糖の酸加水分解、糖モノマーの還元及びアセチル化後に得られたアルジトールアセテートのガスクロマトグラフィー特性決定に基づく化学分析により測定した。GCを使用してアルジトールアセテートを同定し、アルジトールの夫々の特定の応答因子を考慮して、内部基準としてミオイノシトールを使用して糖を測定した。クロマトグラフはヒューレット-パッカード3395インテグレーターに連結された炎イオン化検出器を備えたヒューレット-パッカード5890であった。SP 2380(0.53 mm x 25 m)カラムを、キャリアガスとしてのU室素とともに使用した。

アルジトールアセテートを、カラムの特徴である保持時間で溶離した。研究を行って夫々のアルジトールアセテートに関する応答因子を測定した。出発イノシトールの面積及び量を知り、次いで夫々のアルジトールアセテートに関するピークの表面積を使用して、相当するオース(ose)の量を演繹することができ、サン

ブル中の中性糖の全質量に対して得られた夫々の中性糖モノマーの重量%を計算することができた。セルロースの加水分解から殆ど完全に誘導されたグルコース、グルコースの%はこうしてサンプル中のセルロースの純度の指標を与えた。その他の中性糖は主としてキシロース、ガラクトース、マンノース、アラビノース及びラムノースであり、残留ペクチン及びヘミセルロースの量の推定を与えた。

得られるセルロース残渣の化学分析は85%のグルコースを示した。

実施例 2 : ビートパルプの精製

亜塩素酸ナトリウム処理及び相当するすすぎ工程の後に第一処理と同一の亜塩素酸ナトリウムによる第二処理を加えて、実施例 1 の処理の全シリーズを繰り返

した。これは第二漂白工程中に殆ど変化しなかった中性糖化学組成を有する白色のセルロース残渣を生じた。化学分析は得られるセルロース残渣中の86%のグルコースを示した。

実施例 3 : ビートパルプの精製

脱水パルプを脱イオン水中の懸濁液に吸収させ、次いで実施例 1 に記載された方法を使用して酸加水分解した。それを濾過し、水洗して溶解されたペクチン及びヘミセルロースを排除した。次いで固形残渣を、実施例 1 に記載された方法を使用してアルカリ性溶液で抽出した。このアルカリ処理をもう 1 回行った。中性濾液が得られるまで、固形残渣を水洗し、その後、亜塩素酸ナトリウム及び実施例 1 に記載された方法を使用して 2 回連続の漂白工程を行った。化学分析は89%のグルコースを示した。

実施例 1、2 及び 3 は、抽出工程の回数が大きい程、残渣中のセルロースは純粋であることを示す。

実施例 4 : ビートパルプの精製

硫酸溶液を塩酸溶液に代えて懸濁液の pH を 2 にして、実施例 1 の処理の全シリーズを繰り返した。

セルロース残渣は、実施例 3 で得られたのと同様に、90%のグルコースを含んでいた。

実施例 5 : ビートパルプの精製

脱水パルプを脱イオン水中の懸濁液に吸収させた。良好な水和のために、4枚羽根スクリーを備えたワリングブレンダー型ミキサーを使用し、間欠混合を45分間行った。2重量%の苛性ソーダの最終濃度及び2.5重量%の乾燥分%（両方とも全液体に対して）を得るのに適した濃度の苛性ソーダ溶液の添加により懸濁液をアルカリ性にした。全液体に対して約0.1重量%の重亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) を添加した。懸濁液を絶えず機械攪拌しながら2時間にわたって80℃に加熱した。この処理後に、それを0.6mmのスクリーンで濾過した。中性濾液が得

られるまで、固形残渣を水洗した。このアルカリ処理をもう1回行った。中性濾液が得られるまで、固形残渣を水洗し、その後、亜塩素酸ナトリウム及び実施例1に記載された方法を使用して2回連続の漂白工程を行った。

化学分析は87%のグルコースを示した。

実施例 6 : ビートパルプの精製

実施例5の2回の処理に代えて2重量%の最終苛性ソーダ濃度を生じるのに適した濃度の苛性ソーダによる3回連続のアルカリ処理を使用して、実施例5の処理の全シリーズを行った。中性濾液が得られるまで、固形残渣を水洗し、その後、実施例1に記載された方法を使用して亜塩素酸ナトリウムによる2回連続の漂白工程を行った。

化学分析は92%のグルコースを示した。

実施例 7 : ビートパルプの精製

苛性ソーダによる2回のアルカリ処理を、2重量%の最終苛性カリ濃度を生じるのに適した濃度の苛性カリ溶液による2回連続の処理で置換して、実施例5の処理の全シリーズを繰り返した。中性濾液が得られるまで、固形残渣を水洗し、その後、実施例1に記載された方法を使用して亜塩素酸ナトリウムによる2回連続の漂白工程を行った。苛性カリを使用して、苛性ソーダで得られた純度と同様の純度を有するセルロース残渣を得た。

実施例 8 : 苛性ソーダ濃度の影響

実施例1に記載された様式と同一の様式で混合することにより、脱水パルプを脱イオン水中の懸濁液に吸収させた。得られた懸濁液を20分間にわたって還流下

に加熱し、次いで0.6mmのスクリーンで濾過した。次いで固形残渣を、2重量%または8重量%の最終苛性ソーダ濃度及び2.5重量%の乾燥分含量（両方とも全液体に対して）を生じるのに適した濃度で苛性ソーダ溶液中の懸濁液に吸収させた。この懸濁液を20℃で3時間にわたって磁気攪拌した。この処理後に、それを0.6mmのスクリーンで濾過し、中性濾液が得られるまで水洗した。

抽出後に、2%または8%の苛性ソーダによる処理について得られたグルコースの%は表Iに示されたとおりであった。

表 I

セルロース残渣純度に関する苛性ソーダ濃度の効果

| 苛性ソーダ濃度 | | グルコース |
|---------|------|-------|
| 重量基準 | モル | 重量% |
| 2% | 0.5M | 48 |
| 8% | 2M | 58 |

こうして、第一アルカリ抽出工程中に、濃苛性ソーダの使用が高純度セルロースをもたらすことがわかる。

実施例 9：苛性ソーダ濃度の影響

脱水パルプを実施例6のようにして処理した。精製セルロース残渣はブフナーロートを使用して減圧で濾過した後に4%のペーストを生じ、これを8つの別々の実験で同様の様式で同時に処理した。2重量%、7重量%、9重量%、9.5重量%、10重量%、12重量%、14重量%及び17重量%の苛性ソーダ溶液50mlをこのサンプル0.6gに添加した。処理を絶えず磁気攪拌しながら2時間にわたってT=20℃の温度で行った。塩酸で中和し、これらの懸濁液を蒸留水に対し透析した後、残渣を小さいレセプタクル中で50℃でオープン乾燥して夫々の実験についてセルロース残渣の薄いフィルムを得た。

その他の実験において、透析後の懸濁液の液滴を電子顕微鏡グリッドに付着させ、次いで試験前に乾燥させた。

X線研究は、2重量%～9重量%の苛性ソーダで処理されたセルロースから得

られるフィルムが出発セルロースの様式と同一の様式で回折することを示した。これらは35%のオーダーの結晶度を有するセルロース I (0.54 nm、0.4 nm及び0.258 nmにおける干渉) と同定された。対照的に、9.5 %以上の濃度の苛性ソー

ダで処理されたセルロースフィルムについて、セルロースIIの特徴であるスペクトルを得た。それは特に0.7 nm、0.44 nm、0.4 nm及び0.258 nmにおける干渉を特徴とした。

電子顕微鏡試験は、2%~9%の苛性ソーダで処理されたサンプルが互いにスライドし得るからみ合った平滑なセルロースマイクロフィブリルの形態であることを証明した(図2)。対照的に、9.5%以上の苛性ソーダによる処理後に、サンプルは一緒に溶接されたようになった要素により構成されたミロゲル粒子に凝集した(図3)。この変換されたセルロースは本発明のセルロースの特徴的な性質を最早有していなかった。

本発明のセルロースの特別な性質を保持するために、天然セルロースの結晶構造が保持される必要がある。こうして、苛性ソーダ溶液がアルカリ抽出工程中使用される場合、9%の濃度が越えられてはならない。

実施例10: 無機物質の排除

再水和の前に、乾燥パルプを1mmのスクリーンを備えた混合ミル中で10分間にわたって粉碎した。ミル出口における600 μm 及び75 μm の篩中のスクリーニングは75 μm 未満のサイズ及び75 μm ~600 μm の非常に大きいフラクションを有する一つの粒子フラクションを回収した。560 $^{\circ}\text{C}$ で8時間焼成した後、灰分質量をサンプルの初期質量と比較した。これは夫々のフラクションについて灰分の量を生じた。75 μm ~600 μm で、5%の無機物質を含むフラクションを単離し、一方、75 μm 未満では、12%の無機物質を含むフラクションを単離した。こうして、粉碎、続いてスクリーニングは、無機物質の減少されたフラクションを生じた。

実施例11: 無機物質の排除

実施例1~7に記載された精製工程からの残渣を漂白工程後に非常な高速で3分間にわたってワリングブレンダー中で混合し、次いで25 μm の篩で濾過した。

このような処理の有効性を光学顕微鏡により観察することができる。何となれば、シュウ酸カルシウム結晶は偏光下で観察した時に複屈折性である性質を有するか

らである。処理前に、多数の結晶が観察プレートの下部で細胞間で観察され、同様に結晶が或る細胞内で観察された。処理後に、結晶はプレートの下部で細胞間で最早見られなかった。

この実施例は、結晶が適当な多孔度のスクリーン中の混合及び洗浄の量に応じて排除し得ることを示す。

実施例12：均質化の効果

実施例1～7に記載された処理からの懸濁液は、主としてセルロースにより構成された精製細胞の懸濁液であった。顕微鏡観察は、細胞が大小の程度に分離されることを示した。これらの懸濁液を60℃で1時間予熱した後、40 MPaで15分の連続時間で2%の濃度でガウリンホモジナイザー中に通した。温度は80℃～100℃に迅速に上昇した。

ホモジナイザー中で、精製された懸濁液を高速のピストンにより管に押しやり、小直径のオリフィスに通し、その中で懸濁液を大きい圧力低下にかけ、次いで衝撃リングに対し放出した。これらの二つの現象（圧力低下及び減速衝撃）を組み合わせると、セルロースミクロフィブリルの剪断作用及び分離を生じた。懸濁液をオリフィスに数回通すことにより、分離されたセルロースミクロフィブリルの安定な懸濁液を得た。これは光学顕微鏡観察または電子顕微鏡観察から明らかであった。写真4はビートの柔組織細胞の一次壁を構成するセルロースミクロフィブリルのからみ合った構造を明らかに示す。写真5では、大小の程度に互いに分離されるセルロースミクロフィブリルが見られる。この分離効果はガウリンホモジナイザー中の均質化処理の直接の結果であった。

処理されたサンプルは別個のミクロフィブリルの懸濁液であり、ゲルの外観を有していた。

得られたセルロースは少なくとも90%の一次壁を有していた。

X線により観察されたその結晶度は33%であった。

電子顕微鏡観察は、ミクロフィブリルの平均断面が $2 \sim 4 \text{ nm}$ であることを示した。それらは長さが $7 \mu\text{m}$ より大きく、長さが $15 \sim 20 \mu\text{m}$ であり得る。

実施例 13：均質化（時間）の効果

ビートバルプを実施例 3 に記載されたようにして処理し、次いで高速で 3 分間にわたってワリングブレンダー中で混合し、次いで三つの部分に分離した。第一部分をそのまま保ち、第二部分を 50 MPa でガウリンホモジナイザーに 6 回通し、また第三部分を 50 MPa で 10 回の通過にかけた。図 6 はガウリンホモジナイザー中の 10 回の通過後の別個のミクロフィブリルを示す。

これらの懸濁液を直円錐形状を有するキャリーメッド (CARRI-MED) CSL50 レオメーターで研究した。降伏点はゲル強さに直接関係する粘度を得るのに適用された最小応力に相当した。また、得られた懸濁液を 57.6 s^{-1} の剪断速度における粘度で特性決定した。1 % の濃度で研究された 3 種の懸濁液について得られた結果を表 II に示す。

表 II
降伏点における懸濁液のレオロジー特性

| サンプル | 通過の回数 | $\delta_0 (\text{Pa})$ | 57.6 s^{-1} における $\eta (\text{MPa} \cdot \text{s})$ |
|------|-------|------------------------|---|
| 1 | 0 | 1.4 | 16 |
| 2 | 6 | 4.3 | 186 |
| 3 | 10 | 7.6 | 328 |

均質化の効果は、セルロースミクロフィブリルの分離のために、レオロジー特性のかなりの改良を生じたことが明らかである。ミクロフィブリルの特徴は、一次壁の % が 90 % であることは別にして、実施例 12 のものと同様であった。

実施例 14：懸濁液の安定性

実施例 12 で得られた懸濁液の重要な特徴は、安定な懸濁液を生成するそれらの能力であった。

実施例 12 に従って処理されたこのような懸濁液を、95 % 未満の沈降容積を生じないで 0.1 % \sim 7 % の濃度で数ヶ月にわたって貯蔵した。

実施例 15：懸濁液の安定性

実施例 12 に従って処理されたセルロースマイクロフィブリルの懸濁液を 20℃ で 2 時間にわたって 0.1M のトリフルオロ酢酸の溶液で処理した。

相当するアルジトートアセテートを使用する中性糖の分析は 95% のセルロース % を示した。得られた懸濁液は安定ではなかった。

トリフルオロ酢酸はペクチン及びヘミセルロースの優先的な加水分解を生じる。こうして、安定性の欠如がペクチン及びヘミセルロースの加水分解と相関して観察された。

この実施例は、これらの懸濁液の安定性がセルロースマイクロフィブリルに結合されたペクチン及びヘミセルロースの存在のためであることを明らかに示す。

実施例 16：懸濁液への吸収

実施例 12 に従って調製されたサンプルを平底のポリエチレンレセプタクル中でオープン乾燥させた。100℃ で 12 時間後に、乾燥セルロースのフィルムを得た。

このフィルム (0.2g) を室温 (25℃) で水 10ml 中で浸軟し、ガラス棒で軽くこすった。30 分後に、濃厚ペーストを得た。このペーストを水で希釈して、出発懸濁液と同一の性質を有するセルロースマイクロフィブリルの懸濁液を生成した。

実施例 17：懸濁液への吸収

実施例 12 に従って調製されたサンプルを平底のポリエチレンレセプタクル中でオープン乾燥させた。100℃ で 12 時間後に、乾燥セルロースのフィルムを得た。これらのフィルムをストリップに切断し、脱イオン水とともにワリングブレンダーに入れた。15 分間の攪拌後に、これらのストリップは崩壊して出発懸濁液の性質に似た性質を有するセルロースマイクロフィブリルの懸濁液を生じた。

例 18 (比較例)：懸濁液への吸収

実施例 12 に従って調製されたサンプルを 60℃ で 12 時間にわたってオープン乾燥させた。実施例 15 のようにしてトリフルオロ酢酸で処理されたセルロースのフィルムを得た。次いで処理されたフィルムを水中の懸濁液に吸収させた。

これらのサンプルは分散し難く、セルロースの初期の性質を回復しなかった。

この例は、未帯電セルロース (これは本発明の範囲外である) がそのレオロジ

一特性の有意な低下なしに脱水後に懸濁液に実際に吸収し得ないことを実証する。

実施例19：反応性

実施例12に従って調製された本発明のセルロースをトリコデルマ・リイセイ (*Trichoderma reesei*) CL-847の酵素混合物とともにインキュベートした。本発明のセルロース810mgを円錐フラスコ中で蒸留水30ml中の懸濁液に吸収させた。攪拌して、セルロースマイクロフィブリルの均一な懸濁液を生じ、これを50℃で15分間にわたって平衡にした。酵素31.10mg (25 FPU/gのセルロースに相当する)を4.8のpHのクエン酸ナトリウム緩衝液15mlに溶解することにより、酵素溶液を調製した。その溶液を反応媒体に添加し、これを50振幅/分の水平攪拌により50℃でインキュベートした。反応の4時間、8時間及び12時間後に、均一な反応媒体3mlを除去し（濃度を変えないようにして）、円錐フラスコ中で100℃で20分間にわたって還流下に加熱して酵素を変性し、こうして酵素反応を停止した。それを1000.0gで10分間にわたって遠心分離し、次いで0.45 μ mの細孔サイズを有する微孔質セルロース膜で濾過した。HPLC並びにグルコース標準物質及びセロビオース標準物質を使用して分析を行った。本発明のセルロースは酵素混合物により迅速に加水分解されて、4時間の加水分解後に出発セルロース1mg当たり0.45mg、8時間の加水分解後に出発セルロース1mg当たり0.58mg及び24時間の加水分解後に出発セルロース1mg当たり0.85mgの還元糖（グルコース及びセロビオース）を生じることが見られた。

実施例20：工業パイロットプラントにおけるビートパルプからのマイクロフィブリル化セルロースの製造方法の最適化

脱水したビートパルプを全液体に対し1.5重量%～2重量%の濃度の苛性ソーダ溶液中の懸濁液に吸収させた。

必要とされた水の量は、液体/固体重量比が約15（水15kg中パルプ1kg）であるような量であった。

懸濁液中の吸収を攪拌しながらタンク中で行った。得られる懸濁液を2時間にわたって80℃に加熱した。

次いで懸濁液の固体フラクションを250 μm 未満のメッシュサイズを有する遠心分離乾燥器中の通過により液体フラクションから分離した。ケーキを遠心分離中にすすいだ。

回収したケーキを上記と同一である液体／固体(DM)比で新しい1.5 %の苛性ソーダ溶液中の懸濁液に吸収させた。

再度、得られた懸濁液を攪拌しながら2時間にわたって80℃に加熱した。

今回は更に微細なメッシュ(25~100 μm)を使用して乾燥を再度行い、ケーキを水ですすいだ。

次いでセルロースケーキを、33%のHClを使用して4~5に調節したpHで3.5 g/lの亜塩素酸ナトリウム溶液中の懸濁液に吸収させた。この懸濁液の液体／固体(DM)比は再度約15であった。

次いで漂白されたセルロースを10~30 μm のメッシュで遠心分離により回収した。

ケーキをすすぎ、透明な濾液が得られるまで遠心分離した。

次いで得られたセルロースを再度水中で希釈して3%~4%の乾燥分含量を生じた。次いで懸濁液をフライマ(FRYMA)混合ミルに通して、細胞壁を分解し、生成物を“予備均質化”した。

次いで粉碎したセルロースを450 バール~550 バールの圧力でAPV ガウリンホモジナイザー中で均質化した。生成物を95℃より高い温度に予熱し、その結果、生成物がオリフィスを通過する際にそれが沸騰していた。この目的はキャビテーションを生じるためであった。

生成物は均質化の所望の程度に応じて3~10回の通過を受けた。

次いでセルロースをラロックス(LAROX)またはチョケネット(CHOQUENET)型フィルタープレス中の通過により35%より大きい乾燥分含量まで濃縮した。

実施例21：乾燥の前後の懸濁液の比較粘度

セルロースを実施例20のようにして調製した。

サンプルN° 1及びN° 2を以下のようにして調製した。セルロースを40%の乾燥分までプレスし、次いで60%(サンプルN° 1)及び85%(サンプルN° 2)に乾

燥させた。

次いで 2 種のサンプルを 20℃ 及び 50% の相対湿度のコンディショニングチャンパー中で乾燥させ、次いでコーヒングライnder 中で 30 秒間粉碎し、その後にウルトララックスを使用して 2 分間で懸濁液に吸収させた (2% の乾燥分)。

対照は、2 分間でウルトララックスを使用して均質化された 2% の乾燥分のセルローズであった。

サンプル N° 1 及び N° 2 並びに対照の粘度を、4 時間放置した後 (セルローズのチキソトロピー性のため)、 1.8 s^{-1} の剪断速度で、 MV_{11} を測定するための装置であるハイク (HAAKE) VT500 粘度計を使用して測定した。

下記の結果を得た。

対照の粘度 : 25 Pa. s

サンプル N° 1 の粘度 : 25 Pa. s

サンプル N° 2 の粘度 : 22 Pa. s

こうして、60% の乾燥分に乾燥された場合の本発明のセルローズはその粘度の 100% を回復し、また 85% の乾燥分に乾燥された場合にはその粘度の 90% を回復した。

こうして、本発明のセルローズは、添加剤なしに初期粘度の最大 2% ~ 20% を回復するにすぎず、また初期粘度の殆ど全てを回復するのにセルローズに対し少なくとも 100 重量% の添加剤の添加を必要とする ITT INDUSTRIES 特許 EP 120 471 のセルローズとは区別される。

実施例 22 : ジャガイモパルプセルローズの抽出 (澱粉の抽出後)

ジャガイモパルプの精製

澱粉が抽出されたジャガイモパルプを脱イオン水中の懸濁液に吸収させた。良好な水和のために、4 枚羽根スクリューを備えたワリングブレンダー型ミキサーを使用し、間欠混合を 45 分間行った。懸濁液を、2 重量% の苛性ソーダの最終濃度及び 2.5 重量% の乾燥分 (両方とも全液体に対する) を得るのに適した濃度の

苛性ソーダ溶液の添加によりアルカリ性にした。懸濁液を絶えず機械攪拌しながら 2 時間にわたって 80℃ に加熱した。この処理後に、それを 0.6mm のスクリーン

で濾過した。中性濾液が得られるまで、固形残渣を水洗した。このアルカリ処理をもう1回行った。中性濾液が得られるまで、固形残渣を水洗した。

洗浄後、固形残渣を苛性ソーダと酢酸の混合物によりpH4.9に緩衝された亜塩素酸ナトリウム(NaClO_2)溶液3.4g/l中2.5%の懸濁液に吸収させた。この溶液を絶えず機械攪拌しながら3時間にわたって70℃に加熱した。次いで懸濁液をステンレス鋼スクリーンで濾過し、次いで水ですすいで無色の濾液を生成した。3重量%~5重量%の乾燥分を有するセルロース残渣を、プフナーロートを使用して減圧で濾過することにより得た。

得られるセルロース残渣の化学分析は93%のグルコースを示した。粘度法平均重合度は1000のオーダーであった。

均質化

均質化を実施例12に記載されたようにして行った。

懸濁液の安定性

上記プロトコルを使用して得られたジャガイモパルプからのマイクロフィブリルの懸濁液は安定であった。

懸濁液の粘度

0.3%の乾燥分懸濁液について、

ブルックフィールド：250 MPa

30rpm、ニードルn°2

実施例23：ニンジンセルロースの抽出

10%DMニンジン1kg(即ち、100gの乾燥分)をすり碎いた。すり碎いたニンジンを苛性ソーダ溶液中の懸濁液に吸収させて2%の苛性ソーダ溶液2リットル中100gの乾燥分の混合物を得た。

懸濁液を機械攪拌しながら2時間にわたって90℃に加熱した。この処理後に、液体/固体分離を遠心分離により行った。固形残渣をすすいだ。次いでそれを液体/固体比15で1.5%の苛性ソーダ溶液中の懸濁液に吸収させた。

混合物を再度遠心分離し、固形残渣を回収し、すすいだ。

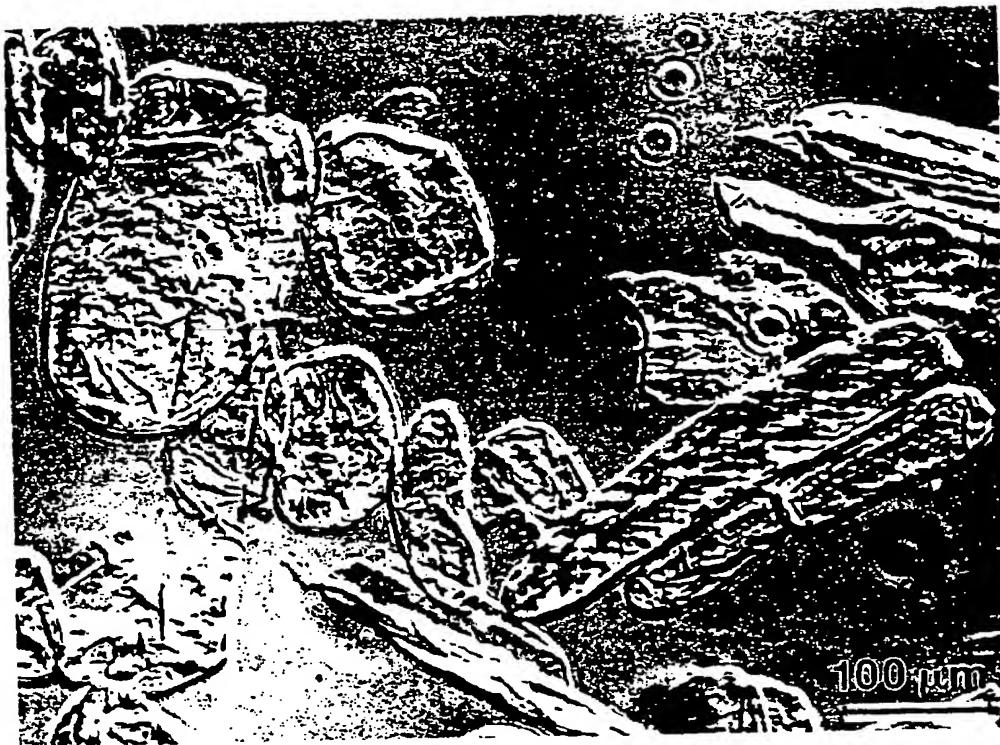
実施例12に記載されたような均質化後に、水中で安定であり、ゲルの外観を有

する懸濁液を得た。

本発明の方法がビートパルプ、ジャガイモパルプ及びニンジンパルプに関して説明され、示されたが、それはまた柔組織、例えば、柑橘類果実（レモン、グレープフルーツ、ミカン）並びにその他の殆どの果実及び野菜の処理に適用し得る。

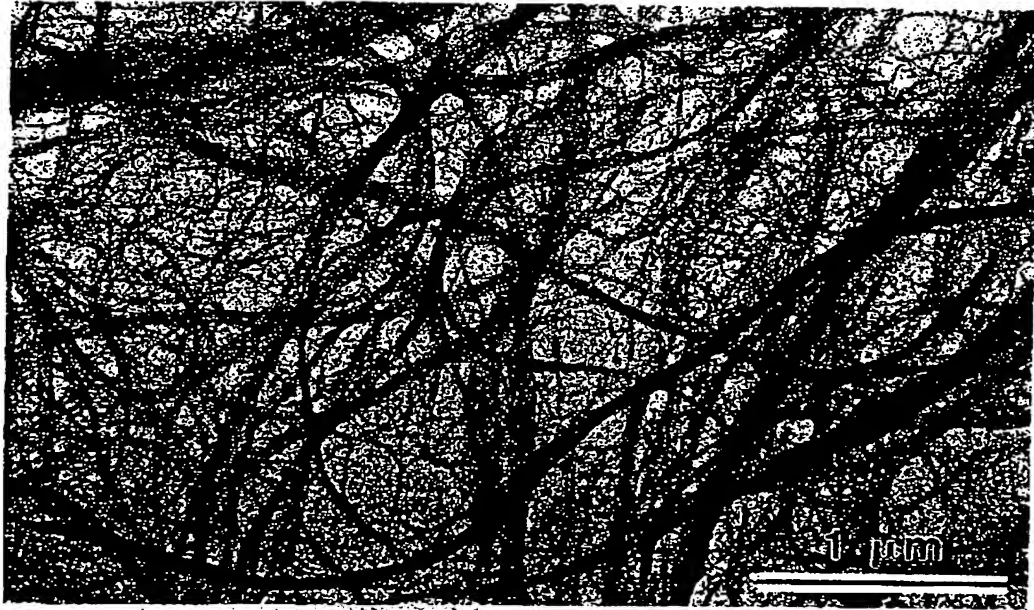
【図1】

FIG. 1



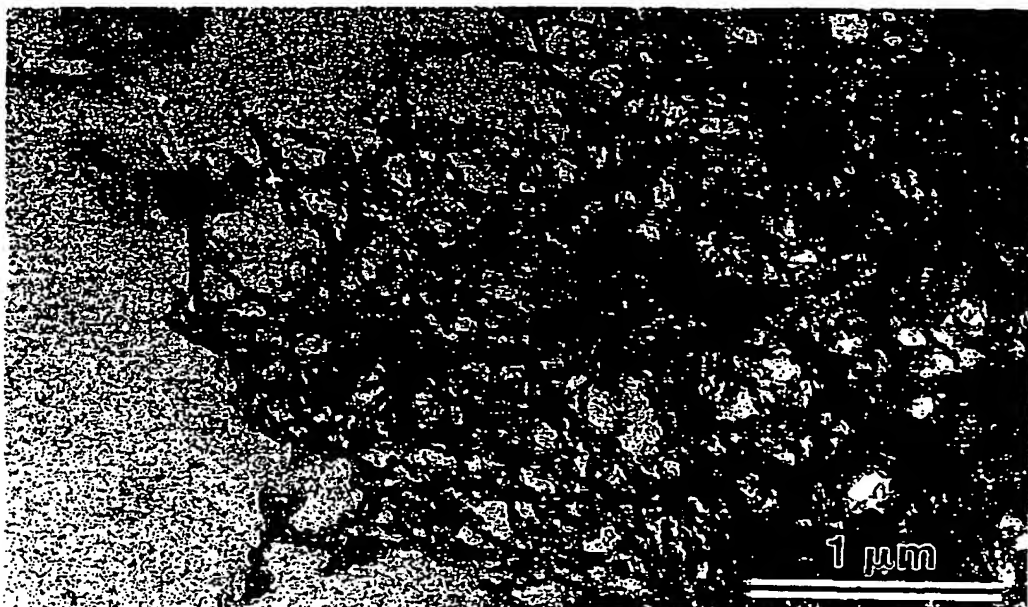
【 図 2 】

FIG. 2



【 図 3 】

FIG. 3



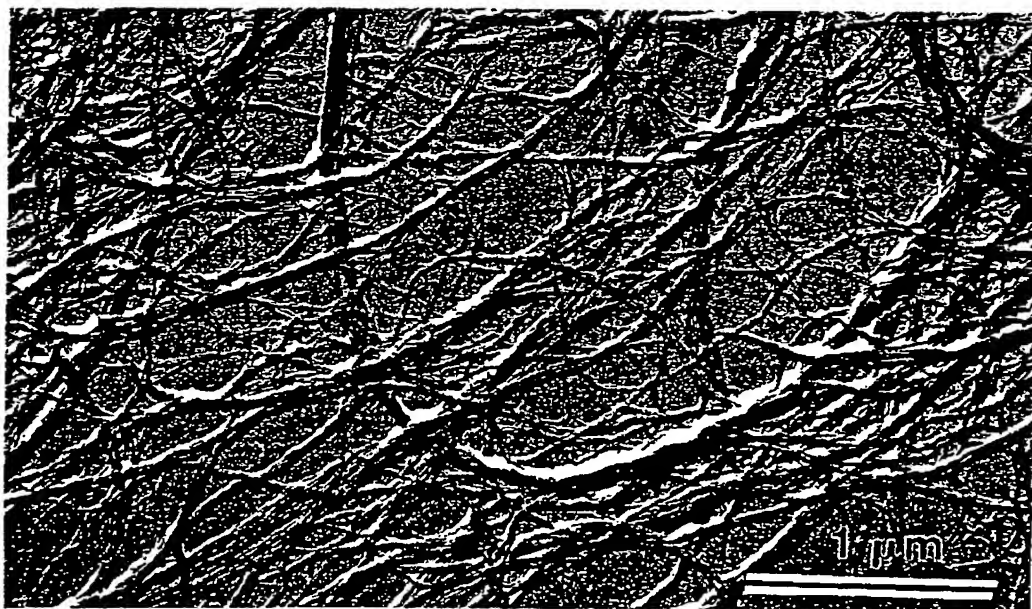
【 図 4 】

FIG. 4



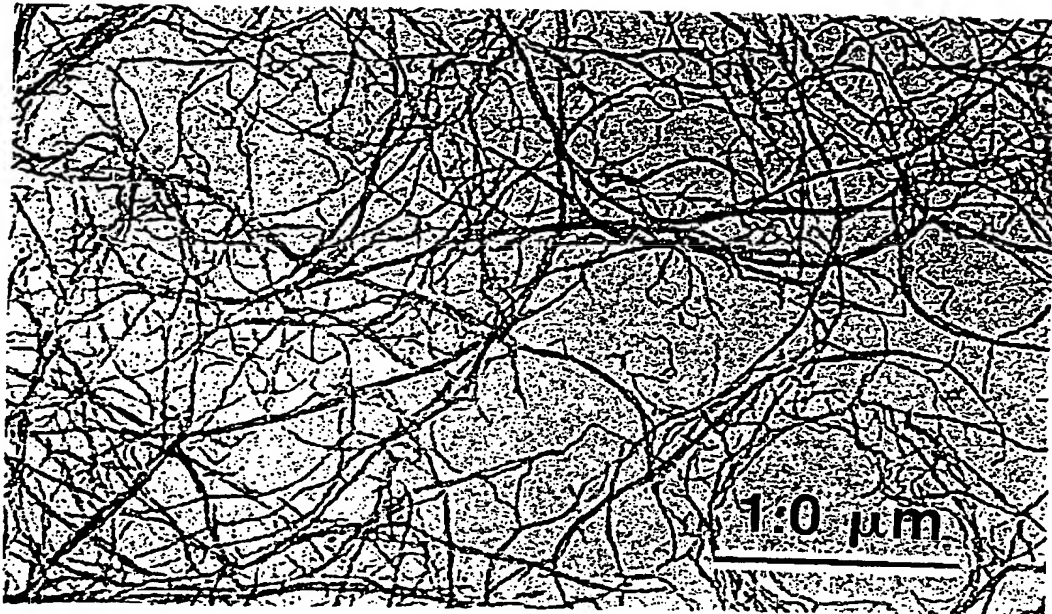
【 図 5 】

FIG. 5



【 図 6 】

FIG. 6



【 国 際 調 査 報 告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 96/00205

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 D21H11/18 D21C5/00 | | |
|--|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 D21H D21C | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | GB,A,2 066 145 (ITT) 8 July 1981 see the whole document & FR,A,2 475 628 cited in the application --- | 1-7 |
| A | EP,A,0 102 829 (WEIBEL MICHAEL K) 14 March 1984 cited in the application see the whole document --- | 7-21 |
| A | WO,A,84 03286 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 30 August 1984 see the whole document --- | 7-21 |
| A | US,A,4 649 113 (GOULD JOHN M) 10 March 1987 see the whole document --- | 7-21 |
| -/-- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 25 April 1996 | | Date of mailing of the international search report 15.05.96 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Td. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 opo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016 | | Authorized officer Songy, O |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | International Application No PCT/FR 96/00205 |
|--|--|---|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP,A,0 415 193 (ASAHI CHEMICAL IND) 6 March 1991 see the whole document ----- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR 96/00205

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| GB-A-2066145 | 08-07-81 | CA-A- 1141758 | 22-02-83 |
| | | DE-A- 3047351 | 10-09-81 |
| | | FR-A,B 2472628 | 03-07-81 |
| | | JP-C- 1495456 | 16-05-89 |
| | | JP-A- 61215601 | 25-09-86 |
| | | JP-B- 63044763 | 06-09-88 |
| | | JP-C- 1339238 | 29-09-86 |
| | | JP-A- 56100801 | 13-08-81 |
| | | JP-B- 60019921 | 18-05-85 |
| | | US-A- 4374702 | 22-02-83 |
| EP-A-0102829 | 14-03-84 | US-A- 4831127 | 16-05-89 |
| | | AU-B- 561116 | 30-04-87 |
| | | AU-B- 1850583 | 08-03-84 |
| | | CA-A- 1228558 | 27-10-87 |
| | | DE-A- 3374703 | 07-01-88 |
| | | JP-B- 6039482 | 25-05-94 |
| | | JP-A- 59080402 | 09-05-84 |
| | | US-A- 4923981 | 08-05-90 |
| | | US-A- 5008254 | 16-04-91 |
| | | US-A- 4629575 | 16-12-86 |
| WO-A-8403286 | 30-08-84 | CH-A- 653690 | 15-01-86 |
| | | EP-A- 0139658 | 08-05-85 |
| US-A-4649113 | 10-03-87 | CA-A- 1242191 | 20-09-88 |
| | | US-A- 4806475 | 21-02-89 |
| EP-A-0415193 | 06-03-91 | AU-B- 629383 | 01-10-92 |
| | | AU-B- 6102590 | 21-02-91 |
| | | CA-A- 2023437 | 18-02-91 |
| | | DE-D- 69024284 | 01-02-96 |
| | | FI-B- 95298 | 29-09-95 |
| | | JP-A- 3163135 | 15-07-91 |
| | | JP-B- 6011793 | 16-02-94 |
| | | US-A- 5123962 | 23-06-92 |

フロントページの続き

- (72) 発明者 モロー アラン
フランス エフ-27930 ギュイシャング
ィール アーモー フューメコン リュー
ド ラ フォーレ 2
- (72) 発明者 ヴァンサン イザベル
フランス エフ-27000 エヴルー アベ
ニュー ア ブリアン 131

THIS PAGE BLANK (USPTO,

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)